

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-075534
(43)Date of publication of application : 22.03.1989

(51)Int.Cl. C08J 5/18
C08G 61/12
C08J 7/00
C08J 7/02

(21)Application number : 62-233148 (71)Applicant : NISSHA PRINTING CO LTD
(22)Date of filing : 17.09.1987 (72)Inventor : SUYAMA HIROSHI

(54) PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled composite having excellent mechanical strength, etc., and suitable as a shield for electromagnetic radiation, antistatic plate, etc., in high productivity, by swelling a polymer film with a specific solution, sandwiching the swollen film between a pair of electrodes and passing AC current through the film.

CONSTITUTION: (A) An aromatic compound having hetero-atom (e.g. aniline or pyridine) is dissolved in a solvent (e.g. water or methanol) capable of swelling (B) a polymer film (e.g. polyvinyl alcohol). (C) A supporting electrolyte salt (e.g. salt of halogen ion and lithium ion) is added to the above solution and the component B is swollen e.g. by immersing in the mixture. The swollen film is sandwiched between a pair of electrode substrates such as glass plate having vacuum-deposited layer of e.g. gold. An AC current having selected voltage and frequency, etc., is passed through the swollen film to obtain the objective composite material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-75534

⑫ Int. Cl. 4	識別記号	厅内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)3月22日
C 08 J 5/18	N L J	8720-4F	
C 08 G 61/12		2102-4J	
C 08 J 7/00		8720-4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)
7/02		8720-4F	

⑭ 発明の名称 導電性複合体の製造方法

⑮ 特願 昭62-233148
 ⑯ 出願 昭62(1987)9月17日

⑰ 発明者 陶山 寛志 京都府京都市中京区壬生花井町3番地 日本写真印刷株式会社内
 ⑯ 出願人 日本写真印刷株式会社 京都府京都市中京区壬生花井町3番地

明細書

1. 発明の名称

導電性複合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ヘテロ原子を有する芳香族化合物と支持電解質塩とを溶解した溶液で高分子フィルムを樹潤させた後、一对の電極で前記高分子フィルムを挟み込んで交流電流を通電することを特徴とする導電性複合体の製造方法。

(2) 一对の電極が双方ともシリンダー状である特許請求の範囲第1項に記載の導電性複合体の製造方法。

(3) 少なくとも一方の電極が回路パターン形状の導電部を有する特許請求の範囲第1項に記載の導電性複合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、絶縁性高分子フィルムの両面に導電性高分子が形成された導電性複合体を製造する方法に関するものであり、電磁波シールドや帯電防

止・導電性回路基板などに用いられるものである。

<従来の技術>

従来、絶縁性高分子フィルムの両面に導電性高分子が形成された導電性複合体の製造方法としては、電気化学的手法を用いる方法があった。たとえば、特開昭61-3742号公報に示された方法は次の通りである。すなわち、ヘテロ原子を有する芳香族化合物および支持電解質塩とを溶解した電解液中に、高分子フィルムを樹潤させた後、一对の電極で前記高分子フィルムを挟み込んで直流電流を通電する。この際、樹潤によって高分子フィルム中にとりこまれている前記芳香族化合物は、電極と高分子フィルムとの界面で重合することにより導電性高分子となる。たとえば、前記芳香族化合物としてピロールを用いた場合、直流電流を通電することにより陽極と高分子フィルムの界面よりポリピロールが生成し、高分子フィルムの内部に向かって成長する。この状態のまま電極の極性を変えると、今度はすでにポリピロールの生成した面と反対側の電極が陽極となり、この電極と高分

子フィルムの界面からポリピロールが生成・成長する。

＜発明が解決しようとする問題点＞

しかし、このような方法には次のような問題点があった。

導電性高分子が重合によって形成されるためには、高分子フィルム中にヘテロ原子吸光を有する芳香族化合物および支持電解質塩を取り込み、電極間に電圧を印加することにより電流が流れる必要がある。そのため、比較的多量の電解液で膨潤する必要があった。その結果、精度および機械的強度の低い導電性複合体しか得られなかつた。

また、電極の極性を変えて一面ずつに導電性高分子を形成するため時間がかかるという欠点があつた。

したがつて、本発明の目的は、上記のような問題を解決することにある。すなわち、精度および機械的強度の大きい導電性複合体を生産性よく製造する方法を提供することにある。

＜問題点を解決するための手段＞

アゾール・ピリジン・ジアジン・トリアジン・オキサジン・ベンゾピロール・ベンズチアゾール・ベンズピラゾール・ベンズイミダゾール・オキサジアゾール・チアジアゾール・アミノアゾベンゼン・カルバゾール・キノリン・ベンズオキサゾール、あるいは前記化合物の誘導体。

支持電解質塩は、通電がしやすくなるような働きをし、かつ重合物とともに取り込まれることにより導電性を発現するものである。支持電解質塩は、次の第1群から選ばれた少なくとも一つのアニオンと、第2群から選ばれた少なくとも一つのカチオンとを結合させた塩である。

(1)ハロゲンイオン・硫酸イオン・硝酸イオン・過ハロゲン化水素酸イオン・ホウフッ化水素酸イオン・ヘキサフルオロリン酸イオン・ヘキサフルオロヒ酸イオン・ヘキサフルオロアンチモン酸イオン・酢酸イオン・トリフルオロ酢酸イオン・バーフルオロ脂肪酸イオン・トリフルオロメタンスルホン酸イオン・芳香族スルホン酸イオン・フルオロスルホン酸イオン。

上記の目的を達成するために、本発明者らは、一対の電極間に高分子フィルムを挟み込んで交流を通電することにより従来に比べ、膨潤の程度が小さくても重合が可能になるとの知見に基づき、観察研究の結果本発明を完成するに至つたものである。すなわち、本発明は、ヘテロ原子を有する芳香族化合物と支持電解質塩とを溶解した溶液で高分子フィルムを膨潤させた後、一対の電極で前記高分子フィルムを挟み込んで交流電流を通電することを特徴とする導電性複合体の製造方法である。

本発明についてさらに詳しく説明する。

ヘテロ原子を有する芳香族化合物は、電極面において電解酸化されて重合物となり、導電性を発現するものであり、通常陽極で酸化されるものが多い。ヘテロ原子を有する芳香族化合物としては、次の群より選ばれた少なくとも一つの化合物を用いるとよい。

アニリン・ナフチルアミン・アミノアントラセン・ピロール・ピラゾール・イミダゾール・トリ

(2)水素イオン・リチウムイオン・ナトリウムイオン・アンモニウムイオン・第四級アンモニウムイオン・銀イオン・第四級ホスホニウムイオン・スルホニウムイオン。

ヘテロ原子を有する芳香族化合物と支持電解質塩とを溶解する溶媒は、両者を共に溶解し、これらを高分子フィルム中に浸透させる役割を有するものである。したがつて、溶媒は高分子フィルムの種類によって自ずと制限されることになる。溶媒としては、次に示す単独または2種以上の混合物がある。

水・メタノール・エタノール・二塩化メチレン・エチレンクロルヒドリン・クロラール・ニトロメタン・ニトロエタン・ニトロアロバン・トリフルオロエタノール・ベンゾトリフルオリド・ヘキサフルオロアセトン・ベンタフルオロアセトン・トリクロルエタン・トリクロルエチレン・テトラクロルエチレン・ロージクロルベンゼン・アロバノール・イソプロバノール・ブタノール・イソブタノール・第二級ブタノール・第三級ブタノール

・フェノール・オ-クロルフェノール・クレゾール・エチレングリコール・プロピレングリコール・ブチレングリコール・ヘキシレングリコール・グリセリン・テトラヒドロフラン・ブチロラクトン・メチルジオキソラン・アセトニトリル・プロピオニトリル・ベンゾニトリル・ジメチルホルムアルデヒド・ジメチルアセタミド・ジエチルホルムアミド・テトラメチル尿素・N-メチルビロリドン・ジメチルスルホキシド・テトラメチレンスルホキシド・テトラメチレンスルホン・アセトン・メチルエチルケトン・アセチルアセトン・プロピレンカーボネート・ブチレンカーボネート・グリコールモノメチルエーテル・グリコールジメチルエーテル・硫酸ジメチル。

溶液は、以上に記したヘテロ原子を有する芳香族化合物と支持電解質と溶媒とからなるが、さらに各種添加剤を含むものであってもよい。

この溶液で高分子フィルムを膨潤させる。高分子フィルムとしては、次の群より選ばれた少なくとも一つの高分子を基体とする膜あるいはフィル

ーなどで吹き付ける方法などがある。溶液中に浸漬する場合、浸漬時間は高分子フィルムの材質・膜厚によって異なる。なお、比較的耐溶剤性の高い高分子フィルム、たとえば延伸ポリエチレンテレフタレートなどには通常溶媒が拡散しにくい。このような場合には、ヘテロ原子を有する芳香族化合物が重合しないように不活性ガス雰囲気下において加熱するなどの手段を講じてもよい。

次に、一対の電極で前記高分子フィルムを挟み込んで通電する工程に移る。

まず、電極基板上に全面に導電層を形成する。電極基板は、フィルムと接触させるために通常圧力をかける。そのため、ある程度の強度を有するものが望ましい。もちろん機械的強度を増すために、ガラス・セラミック・木・樹脂などで電極を補強してもよい。導電層の材質としては、金・銀・銅・チタニウム・アルミニウム・ニッケル・コバルト・スズなどの単一金属またはこれらの金属の各種合金を用いるか、酸化インジウム・酸化スズなどの金属酸化物との複合層を用いる。導電層

ム・シート・板のいずれかを用いる。

ポリビニルアルコール・ポリビニルアセタール・ポリビニルアルコールエステル・ポリビニルアルコールエーテル・ビニルアルコール構造部分を有する共重合体・ポリビニルビロリドン・ビニルビロリドン共重合体・ポリビニルビリジン・ビニルビリジン共重合体・セルロースエステル・セルロースエーテル・デン粉エステル・タンパク質凝固体・ポリアミド・キチン質凝固体・炭水化物凝固体(カラギーナン・アルギン酸・グルコマンナン・ガラクトマンナン・ベクチン・セルロース・デン粉の化学加工物)・ポリアクリル酸系共重合物・ポリメタアクリル酸系共重合物・ポリアクリルアミド系共重合物・ポリカーボネート・ポリエステル樹脂・メラミン樹脂・ウレタン樹脂・尿素樹脂・フェノール樹脂。なお、架橋剤などの各種添加剤を混入したフィルムを用いてもよい。また、多孔質性のフィルムを用いてもよい。

高分子フィルムを膨潤させる方法には、溶液中に高分子フィルムを浸漬する方法、溶液をスプレ

の形成手段としては、真空蒸着法・スパッタリング法・化学メッキ法・印刷法・積層法などがある。

電極の形状として特に好ましいのは、平板状またはシリンダー状である。平板状またはシリンダー状の電極をつくるには、平板状またはシリンダー状の基板を直接パターン化するか、一旦パターン化したものを基板に何らかの方法で貼り付けてもよい。一対の電極が共にシリンダー状であれば、その間に高分子フィルムを挟んで連続的に流すことができ、非常に量産性に富むものである。また、一方の電極のみがシリンダー状の場合は、もう一方が平板状で可動させずに済むこともでき、設備経費の面では有利な方法である。

なお、電極は回路パターン形状の導電部を有するものを用いてもよい。電極に回路パターン状の導電部を形成する方法としては、フォトプロセス法などの一般的な微細パターン加工技術を用いればよい。その一例として、以下にフォトプロセス法を説明する。

まず、導電層の上にフォトレジスト層を形成す

る。フォトレジスト材料としては、光硬化性または光分解性の感光性ポリマーもしくはこれを含む組成物がある。次に、フォトファブリケーション法にてフォトレジスト層に所望の回路パターンを形成する。すなわち、所定の形状を呈するフォトマスクを介してフォトレジスト層を露光し、フォトレジスト材料を選択的に光硬化または光分解させる。次いで、未露光部分あるいは露光部分のフォトレジストを溶解除去または洗浄除去することにより、所定の形状を呈する、すなわち導電性回路パターンを呈するフォトレジスト層を形成する。その後、形成されたフォトレジスト層を介してエッティング処理を行い、導電層を回路パターン状に形成する。そして不要なフォトレジスト層を溶解除去または洗浄除去することによって、回路パターンを呈する導電部を電極として有する電極を形成させる。なお、前記フォトレジスト層をパターン化したのち、エッティング処理を行わずにそのまま金属部分が露出している部分を回路パターンとして利用することもできる。この場合はパターン

るとは、電極の導電部分・非導電部分がフィルムを介して互いに各々相対する導電部分・非導電部分と向かい合う状態のことをいう。また、一対の電極に別々のパターンを形成させると、フィルムの両面に所望のパターンを同時に形成できるという利点がある。

このように一対の電極で高分子フィルムを挟んだ状態で通電する。この際、交流電流を通電すると、電圧・周波数・挟みつける圧力・通電時間などは、高分子フィルムの材質・膜厚・溶媒・支持電解質塩の種類・濃度などにより大きく影響されるので、それぞれにつき最適の条件を選択する必要がある。また、高分子フィルムを潤滑させににくい場合は、最小限の溶液あるいは溶媒を電極と高分子フィルムとの間に補充するとよい。これには、電極または高分子フィルムに少量の溶液あるいは溶媒を塗布またはスプレーするとよい。また前記したような溶液あるいは溶媒中で通電してもよい。

通電後、次いで刻離前、そして／または後に高分子フィルムを水または有機溶剤にて洗浄して不

化されたフォトレジスト層を除去する必要はない。また、電極として導電性を有するものならばなんでもよいことは当然である。本発明の場合、一度回路パターン形状を導電部として有する電極を製造しておけば、後はこれを繰り返し利用できるものである。

上記のような方法で一対の電極のうち一方または両方に回路パターン形状の導電部を形成する。両方の電極に回路パターン形状の導電部を形成する場合、これらの回路パターン形状が鏡面対称になるように形成してもよいし、別々のパターンを形成してもよい。そして、形成された一対の電極で高分子フィルムを挟み込む。両方の電極に鏡面対称のパターンを形成する場合、高分子フィルムを挟み込む際に一対の電極の回路パターンが互いに同調するように位置合わせを行って高分子フィルムを挟み込むようにすると、通電量がパターン部分では特に多いので、パターン部かそうでないところかの差が大きくなる。したがって、精度がよくなるという利点がある。なお、ここで同調す

要物を除去したのち乾燥する。

なお、さらに高い導電率が要求される場合は、前記高分子フィルムの重合体が形成された部分にメッキ被膜を成長させてもよい。メッキの方法には電気メッキ・無電解メッキ・気相メッキなど、通常のメッキ手段を用いることができる。メッキの条件は重合体の製造方法や高分子フィルムの種類などに応じてそれぞれ最適のものを選べばよい。

＜作用＞

ヘテロ原子を有する芳香族化合物と支持電解質塩とを溶解した溶液で高分子フィルムを膨潤させることにより、高分子フィルム中に溶媒が拡散する。それにともないヘテロ原子を有する芳香族化合物と支持電解質塩が高分子フィルム中に拡散する。この高分子フィルムを一対の電極で挟み込み、交流電流を通電することにより、ヘテロ原子を有する芳香族化合物が電極の導電部と高分子フィルムとの界面で重合し始め、フィルム表裏の両接觸面から高分子フィルム内部に向かって重合物が形成され、導電性複合体が形成される。

<実施例>

実施例1

裏をガラス板で補強した3cm角の銅板電極を2枚作製した。

他方、ピロール1mol/l、ホウフ化テトラエチルアンモニウム0.8mol/lを含むアセトニトリル：テトラヒドロフラン：N₂ジメチルホルムアミド=5:2:1の混合溶液を用意した。この溶液中へ厚さ50μmのポリ塩化ビニルフィルムを一晩浸漬したのち一旦メタノール中へ浸漬し、温風乾燥した。

これを前記電極で挟み込み、ガラスに10kg重の力をかけながら2V～2V VS. SCE間を2.3Hzの三角波スウィープで交流印加して30秒間通電した。

その後、圧力を解き、アセトニトリル・メタノール中に5分間ずつ浸漬・洗浄したのち温風乾燥した。フィルム表面にはポリピロールが観察された。陽極側に析出したパターン上の導電率を測定したところ、 $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

スに20kg重の力をかけながら2V～2V VS. SCE間を2.3Hzの三角波スウィープで交流印加して30秒間通電した。

その後、圧力を解き、アセトニトリル・メタノール中に5分間ずつ浸漬・洗浄したのち温風乾燥した。このフィルムを光学顕微鏡で観察したところ、メッシュ状のポリピロールが観察された。陽極側に析出したパターン上の導電率を測定したところ、 $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

<発明の効果>

本発明は、高分子フィルムを一对の電極で挟み込んで交流電流を通電して導電性複合体を得るので、より精度および機械的強度に優れた導電性複合体を生産性よく製造することができる。

特許出願人 日本写真印刷株式会社

比較例

電圧を2V VS. SCEとし直流電流を流した以外は実施例1とまったく同じ操作を行なったところ、陽極側の導電率が $8 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電性複合体が得られた。

実施例2

18μmの銅貼りをしたポリイミドフィルムをフォトプロセス法によりメッシュ状に線幅100μm・ピッチ500μmのパターンを形成した。この電極を面積30cm²・厚さ8mmのガラス板に貼りつけた。以上のように2枚の電極を作製した。

他方、ピロール1mol/l、ホウフ化テトラエチルアンモニウム0.8mol/lを含むアセトニトリル：テトラヒドロフラン：N₂ジメチルホルムアミド=5:2:1の混合溶液を用意した。この溶液中へ厚さ50μmのポリ塩化ビニルフィルムを一晩浸漬したのち一旦メタノール中へ浸漬し、温風乾燥した。

これを前記電極で回路パターン形状が互いに同調するように位置合わせしたのち挟み込み、ガラ

手続補正書(自発)

昭和63年6月1日

特許庁長官印

1. 事件の表示

昭和62年特許願第233148号

2. 発明の名称

導電性複合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

604 京都市中京区壬生花井町3番地

日本写真印刷株式会社 075-811-8111

代表者 鈴木正三



4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1)明細書第3頁第7行目に「ヘテロ原子吸孔」とあるのを「ヘテロ原子」と補正します。

特許庁
63.6.2

以上